ID: 37094
Volume 1, № 2
December 2023

РАЗВИТИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД И ТЕХНОГЕННИХ ОТХОДОВ






Хасанов Абдурашид Салиевич

д-р. техн. наук, профессор, заместитель главного инженера по науке АО «АГМК»

Рахимбаев Берик Сагидоллаулы

К.т.н.
ТОО «ГРК «Огневский ГОК», Казахстан
Электронная почта: berikrakh@gmail.com

Мирзанова Зульфизар Анваржонова

PhD
Начальник лаборатории металлургических исследований и высокочистых металлов НТЦ НПО ПРМиТС АО «АГМК»

Махситалиева Лолахон Олимжон кизи

Ассистент кафедры «Горное дело» Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова

Аннотация. *В данной статье представлена полная информация о мировых запасах лития, предприятиях и сферах применения ведущих стран-производителей лития. Освещены также важные полезные ископаемые лития, применяемые в промышленных масштабах, а в виде схем и графиков показаны современные методы и перспективные технологии извлечения лития из руды и техногенного литиевого сырья. Даны предложения по разработке технологии переработки руд Шавазсайского месторождения на территории Узбекистана с изучением существующих технологий.*

Ключевые слова: *Li-ion батареи, сподумен, лепидолит, циннвальдит, петалит и амблигонит, крупные месторождения лития, кислотные способы, щелочные методы, щелочно-солевые методы, «Шавазсай».*

LITIY SAQLAGAN RUDALAR VA TEXNOGEN CHIQINDILARNI QAYTA ISHLASHNING RIVOJLANISHI

Xasanov Abdurashid Saliyevich

Texnika fanlari doktori, professor, “AGMK” AJ bosh muhandisining Ilm-fan bo‘yicha o‘rinbosari

Rahimboev Berik Sagidollauli

Ph.D.
GRK Ognevskiy GOK MChJ, Qozog‘iston
Email:berikrakh@gmail.com

Mirzanova Zulfizar Anvarjonova

PhD
NPO PRMiTS ilmiy-texnika markazi metallurgiya tadqiqotlari va yuqori toza metallar laboratoriyasi mudiri "AGMK" OAJ

Maxsitaliyeva Lolaxon Olimjon qizi

Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti konchilik kafedrasi assistenti

Annotatsiya. *Ushbu maqolada litiy ishlab chiqarishni dunyo amaliyoti zahiralari yetakchi litiy ishlab chiqaruvchi davlatlar, korxonalar va ishlatilish sohalari haqida to‘liq ma’lumotlar berilgan. Shuningdek litiyning sanoat miqyosida ishlatilinadigan muhim ahamiyatga ega minerallari ham yoritib berilgan va ruda va texnogen litiy saqlagan xomashyolardan litiyni ajratib olishning zamonaviy usullari va istiqbolli texnologiyalari sxemalar va grafik tarzida ko‘rsatilgan. Amaldagi texnologiyalarni o’rgangan holda*

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

ID: 37094
Volume 1, № 2
December 2023

O'zbekiston hududidagi Shovozsoy koni rudalarini qayta ishlash texnologiyasini ishlab chiqish haqida takliflar ham berilgan.
Kalit so'zlar: *Li-ion batareyalar, spodumene, lepidolite, sinnvaldit, petalit va ambligonit, yirik litiy zahiralari, kislotali usullar, ishqorli usullar, ishqor-tuzli usullar, "Shovozsoy".*

DEVELOPMENT AND PROCESSING OF LITHIUM-CONTAINING ORES AND MAN-MADE WASTE

Xasanov Abdurashid
Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy Chief Engineer of JSC "AGMK" for Science

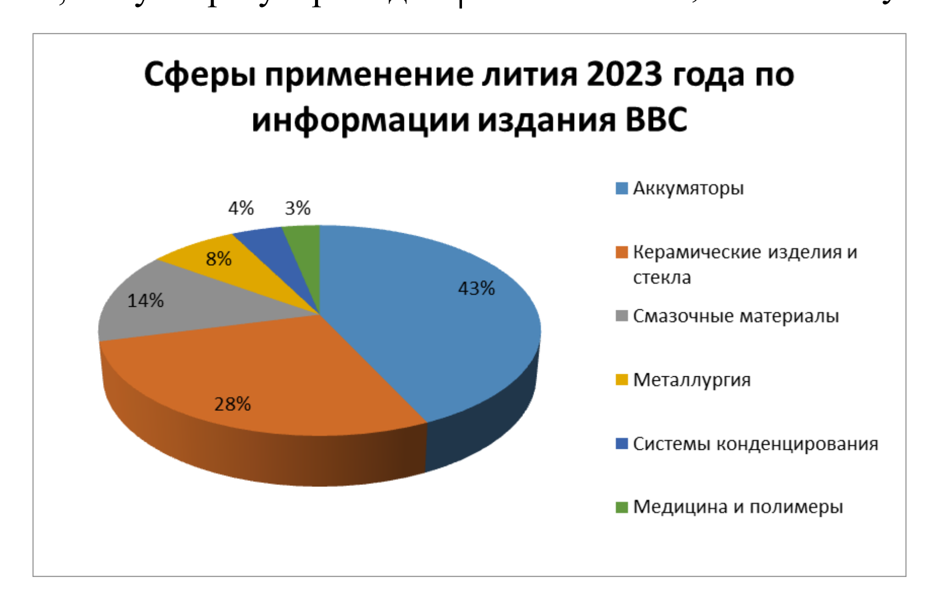
Rahimboev Berik
Ph.D.
GRK Ognevsky GOK LLC, Kazakhstan
Email: berikrakh@gmail.com

Mirzanova Zulfizar
PhD
Head of the Metallurgical Research and High Purity Metals Laboratory of the NPO PRMiTS Scientific and Technical Center "AGMK" OJSC

Maxsitalieva Lolaxon
Assistant of the Department of Mining of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov

Abstract. *This article provides complete information about the world's lithium reserves, enterprises and applications of the leading lithium producing countries. Important lithium minerals used on an industrial scale are also highlighted, and modern methods and promising technologies for extracting lithium from ore and man-made waste are shown in the form of diagrams and graphs. Proposals are given for the development of a technology for processing ores from the Shavazsai deposit in Uzbekistan with the study of existing technologies.*
Keywords: *Li-ion batteries, spodumene, lepidolite, zinnvaldite, petalite and amblygonite, the largest lithium reserves, acidic methods, alkaline methods, alkaline-salt methods, "Shavazsai".*

Введение. Литий — один из критически важных элементов для всей нашей цивилизации. Конечно, когда мы говорим о литии, на ум сразу приходят Li-ion батареи. И действительно, львиная доля добываемого лития уходит на нужды производителей аккумуляторов. Тем не менее, он используется и в других



doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

сферах.

Например, в металлургии, как черной, так и цветной, — металл применяется для раскисления и повышения пластичности и прочности сплавов. Также с его помощью производят стекла, которые частично пропускают ультрафиолет, он применяется в керамике. И это если не говорить о ядерной энергетике и атомной технике — его используют для получения трития. Короче, литий в буквальном смысле нарасхват. Под катом — поговорим об аккумуляторах, Tesla, способах добычи лития и его дефиците [1].

Лидерами по разведанным запасами в мире являются Боливия 21 млн т, Аргентина 19 млн т, Чили 9,6 млн т, США 9,1 млн т, Австралии 7,3 млн т, Китае 5,1 млн т и России 1 млн т [2].

Известно около 150 минералов, содержащих литий. Большей частью это силикаты и фосфаты. Промышленное значение имеют пять минералов: сподумен, лепидолит, циннвальдит, петалит и амблигонит.

Сподумен – важнейший промышленный минерал лития, более всех других минералов лития является объектом многочисленных исследований. Сподумен – силикат лития и алюминия $LiAl[Si_2O_6]$, теоретическое содержание Li_2O – 8,1 масс. %, однако фактически оно всегда меньше (≤ 7,5%) вследствие замещения его магнием, железом (II), марганцем и, возможно, натрием. Плотность 3,10-3,20 г/см^3, (сингония моноклинная, параметры кристаллической решетки: a = 9,50; b = 8,30; c = 5,24; β = 69 º40'). В кислотах сподумен не растворяется. Плавится легко, образуя прозрачное стекло и окрашивая пламя в красный цвет. Температура плавления – 1432 ºC. При нагревании сподумен монотропно переходит в высокотемпературную модификацию. Переход сопровождается увеличением удельного объема минерала на 24 % и уменьшением плотности до 2,4 г/см^3. Вследствие возникновения термических напряжений минерал рассыпается в порошок. В зависимости от состава переход природного α-сподумена в высокотемпературную β-модификацию происходит при 950-1150 ºC:

$$LiAl[Si_2O_6] \leftrightarrow Li[AlSi_2O_6]$$

Высокотемпературная модификация – алюмосиликат лития с тетрагональной кристаллической решеткой (a = 13,15 kX; c = 11,64 kX; Z = 16), в нем в каждом третьем кремний-кислородном тетраэдре кремний замещен атомами алюминия. Возникают связи Si – O – Al, которые менее прочны, чем связи Si – O – Si. Это подтверждается тем, что β-сподумен довольно легко разрушается кислотами. Полиморфизм сподумена (так называемая декрипитация) – одно из важнейших свойств минерала, широко используемых в практике обогащения сподуменовых руд.

Важнейшие месторождения сподумена находятся в Канаде (провинции Квебек и Манитоба), США (штаты Северная Каролина, Южная Дакота, Массачусетс) и Юго-Западной Африке.

Петалит – алюмосиликат (Li; Na) $[AlSi_4O_{10}]$; теоретическое содержание Li_2O ~ 4,9 масс. %; плотность 2,3-2,5 г/см^3, сингония моноклинная (a =11,76; b = 5,14; c = 7,62 Å; β = 112º44'), относится к каркасным алюмосиликатам, в котором тетраэдры $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ образуют трехмерный каркас, где каждая вершина

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

ID: 37094
Volume 1, № 2
December 2023

тетраэдра соединена с четырьмя другими тетраэдрами. Кислоты на петалит не действуют. Для него характерна реакция

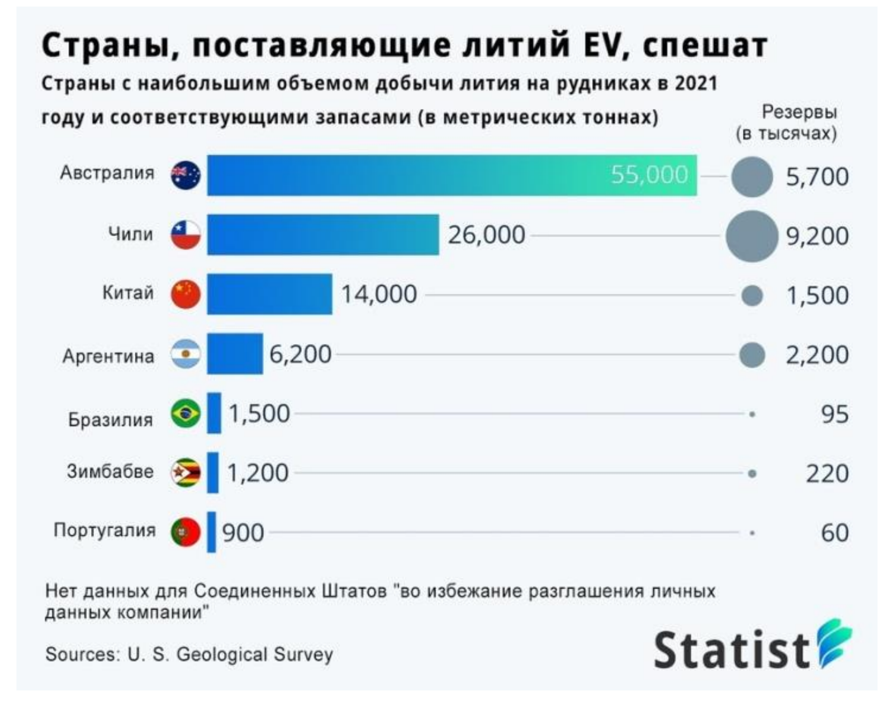
Li $[AlSi_4O_{10}]$ ↔ β-Li $[AlSi_6O_8]$ + $2SiO_2$

Процесс распада петалита на кварц и β-сподумен обратим, при 600 – 700ºС он сдвинут в сторону образования сподумена.

Месторождения петалита известны в США, Канаде, Юго-Западной Африке, Южной Родезии. Сопутствующие полезные минералы – лепидолит, амблигонит, поллуцит, берилл.

ность 2,8 – 3,3 г/см^3, сингония моноклинная (a =5,20; b = 8,95; c = 20,12 Å; β = 100º48').

Как и во всех слюдоподобных минералах тетраэдры $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ образуют плоские слои с гексагональными кольцами, расположенными перпендикулярно оси С. Алюминий в структуре лепидолита играет двоякую роль: часть его атомов замещает атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах, а часть располагается между слоями вместе с другими катионами (Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}),



Лепидолит – водный алюмосиликат из группы литиевых слюд – $RLi_{1,5}Al_{1,5}[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$. Лепидолит можно рассматривать как черную слюду (биотит), в которой ионы магния замещены литием и алюминием по схеме, в которой ионы магния замещены литием и алюминием по схеме:

$3Mg^{2+} = Li^+ + Al^{3+}$

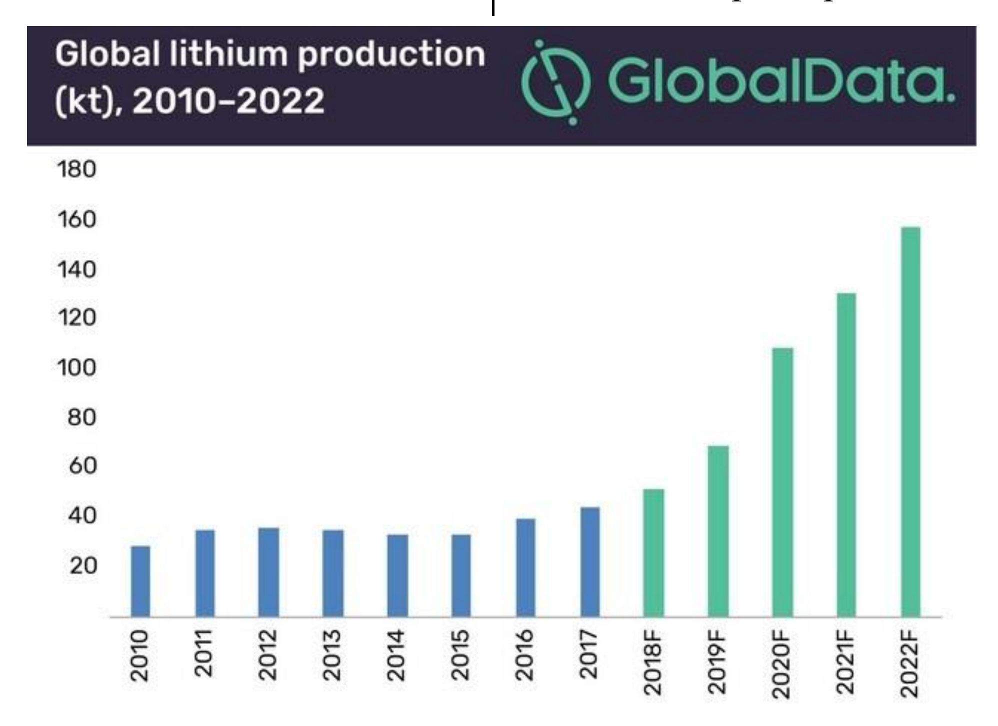
Содержание Li_2O 1,20 - 5,90 масс. % (химический состав не постоянен); плот-

между слоями располагаются также анионы OH^- и F^-. В лепидолите в виде примесей присутствует MgO (до нескольких процентов), FeO, MnO, CaO, Na_2O, а также рубидий и цезий. Содержание Rb_2O в лепидолите иногда достигает 3,5-3,7 масс. %, а Cs_2O – до 1,5 масс. % (в среднем 0,15 – 0,20 %). Лепидолит кислотами разлагается с трудом.

Крупные месторождения лепидо-

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

лита находятся в Юго-Западной Африке (Каритит) и Южной Родезии, ассоциируется с амблигонитом, сподуменом, поллуцитом, бериллом, колумбитом.



В целом, общемировое потребление лития к 2025 году составит не менее 200 000 тонн этого металла.

Циннвальдит – водный алюмосиликат из группы литиевых слюд – KLiFe''Al[Si_3O_{10}]$(F,OH)_2$; содержание Li_2O – 1,0-5 масс. %. Состав непостоянный. В структурном отношении циннвальдит близок лепидолиту, кристаллизуется в моноклинной решетке, Плотность 2,9-3,2 г/см^3. Кислотами циннвальдит разлагается, плавится в интервале 945-997 ºС. Крупное месторождение циннвальдита известно одно – в г. Циновец (Чехия), по названию которого назван минерал.

Амблигонит – фторсодержащий фосфат лития и алюминия LiAl[PO_4]$(F,OH)_2$; теоретическое содержание лития – 10,10 масс. %, фактическое 7-9,5 %, наиболее часто встречающейся примесью (до 2 %) является Na_2O. Кристаллизуется амблигонит в триклинной сингонии с параметрами a =7,71; b = 6,99; c = 11,90 Å; α = 86º30'; β = 88º20'; γ = 89º20'; плотность 2,98-3,15 г/см^3. В соляной кислоте амблигонит растворяется с трудом, в серной – полностью.

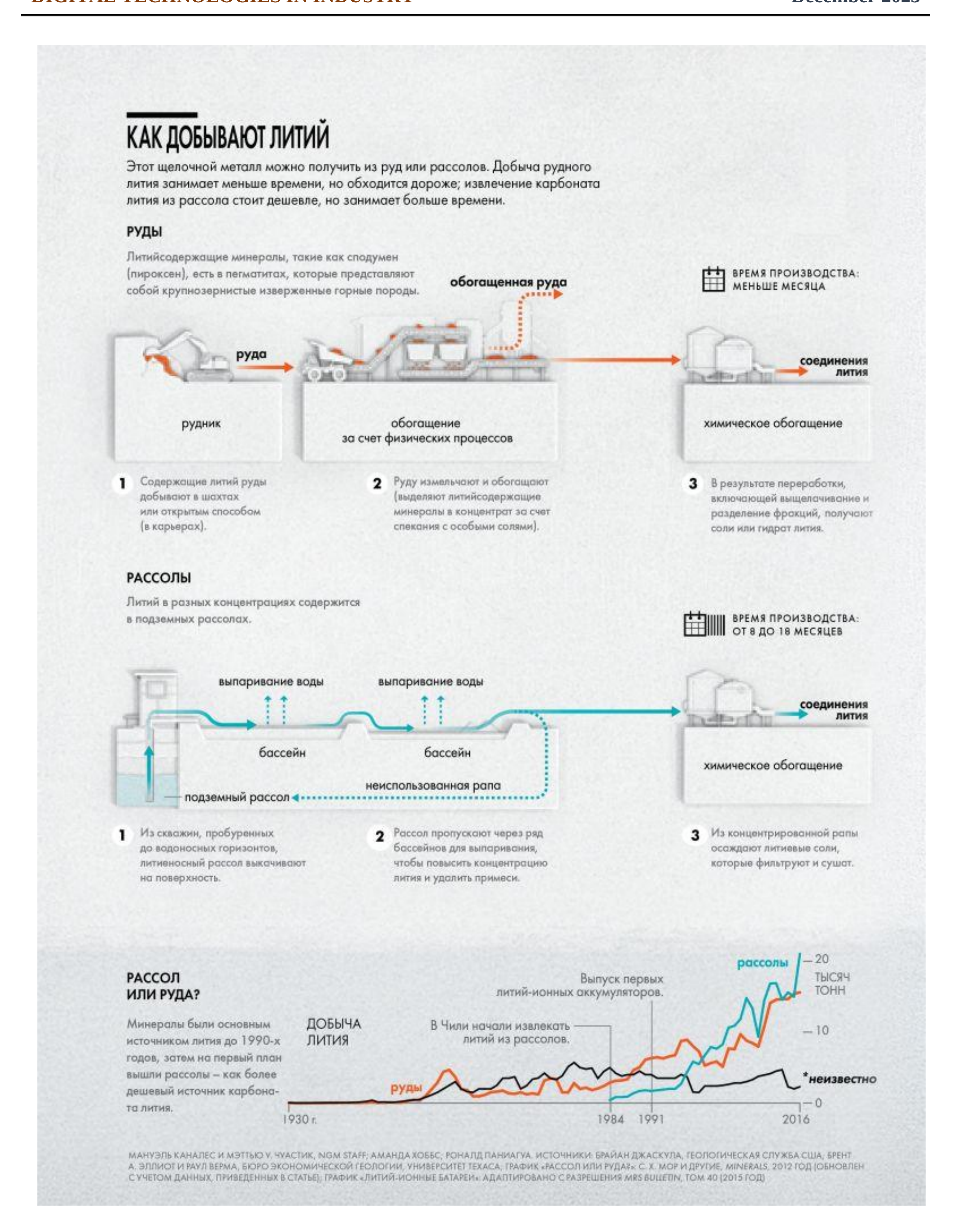
Амблигонит ассоциирует со сподуменом, лепидолитом, касситеритом, турмалином, кварцем. Наиболее крупные месторождения находятся в Испании. Имеется амблигонит в США (штаты Южная Дакота и Мэн), Канаде, Франции [3]

Источниками лития служат также осадочные месторождения соляных рассолов.

Все минералы лития характеризуются низким содержанием ценного компонента, еще меньше содержание лития в рудах (0,25-3,0 %; чаще 1-3 %). Это вызывает необходимость предвари-

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

ID: 37094
Volume 1, № 2
December 2023



doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

результате получают концентраты минералов лития, в которых ценного компонента содержится в несколько раз больше, чем в чистом минерале. Для обогащения литиевых руд используют магнитную сепарацию (для выделения цинвальдита, обладающего слабо магнит-ными свойствами, или для удаления посторонних минералов, обладающих слабо магнитными свойствами), грави-тационные методы и ручную разборку при добыче особо крупных кристаллов сподумена. Большое значение для техно-логии соединений лития имеет метод термического обогащения (декрипи-тация) сподумена, основанная на монотропном α → β переходе минерала при его прокаливании.

В связи с низким содержанием лития в минералах, а тем более в концентратах современные методы переработки литиевого сырья гидрометаллургические. В гидрометаллургической переработке существует два основных технологических этапа:

1) разложение сырья, в результате которого литий переводится в водорастворимое или летучее соединение

2) концентрирование лития химическими методами и отделение от сопутствующих примесей.

Определяющей стадией технологической схемы является разложение концентрата. По типу используемых для этой цели реагентов все способы переработки литиевых концентратов делятся на кислотные, щелочные, щелочно-солевые и способы, основанные на взаимодействии со средними солями.

Кислотные способы. Наибольшее значение для переработки литиевых концентратов имеет серная кислота. Она позволяет осуществлять разложение минералов при относительно высокой (200-250 ºС) температуре, при которой ее действие наиболее эффективно. Использование фтористоводородной кислоты связано с большими аппаратными трудностями и экономически нецелесообразно. Применение летучих кислот не дает положительных результатов, так как минералы лития (в основном, силикаты и алюмосиликаты) требуют для разложения достаточно высокой температуры.

Щелочные методы. В щелочных методах переработки литйсодержащих концентратов используют оксиды и гидрооксиды металлов, а также карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. В результате разложения минералов выделяется оксид лития, который в дальнейшем извлекается в виде гидроксида.

Щелочно-солевые методы. Эта группа методов предусматривает использование смеси оксидов (карбонатов) или гидроксидов и средних солей; анионы последних определяют природу образующегося при разложении соединения лития. Практическое значение из этих смесей имеют соли и оксид кальция. При этом обычно используют известково-сульфатные и известково-хлоридные смеси.

Методы переработки, основанные на взаимодействии со средними солями. В процессах разложения минералов лития средними солями можно использовать только соединения, термически устойчивые в температурном интервале технологического процесса. Наиболее подходящими для этого являются сульфаты щелочных или щелочно-

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

земельных металлов, из них наиболее эффективен сульфат калия. Это один из наиболее изученных и старейших в технологическом отношении метод переработки литиевых минералов, в настоящее время он практически не используется [4]

В последние годы в результате как научного, так и технологического укрепления отечественной геологической сферы расширились масштабы геологоразведочных работ, выявлены новые месторождения. На их базе строятся крупные предприятия и разрабатываются перспективные проекты. Однако в сфере еще много незадействованных возможностей. В связи с этим глава государства Республики Узбекистан Ш.Мирзиёев поручил увеличить добычу ценных и редких металлов.

На презентации ответственные лица представили информацию о предстоящей работе. Так, сформировано 14 проектов на общую сумму 182 миллиона долларов.

Президент Республики Узбекистан отметил, что необходимо не ограничиваться этими проектами и ставить более высокие цели.

Для этого поставлена задача разработать отдельную программу геоло-

Таблица 1

Основные месторождения лития в Узбекистане

№	Наименование месторождений	Месторасположение	Запасы			Характеристика
			категории $B+C_1$	категория C_2	за балансовые	
1	Шавазсай	Ташкентская область, горы Чаткал	121,8	1,6		Тип месторождения — литиевые слюды. Среднее содержание оксида лития — 0,58%.
2	Джарчи	Кашкадарьинская область, Бухара-Каршинский артезианский бассейн		55,1		Литий в промышленных водах нефтегазоконденсатного месторождения. Среднее содержание оксида лития — 55,1 т/год.
3	Наука*	Джизакская область, горы Южный Нуратау			1,9	Тип месторождения — сподумен в пегматитах. Среднее содержание оксида лития — 0,86%.

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

горазведочных работ на 2022-2026 годы.

Рассмотрены также предложения по разработке перспективных месторождений и привлечению к ним инвесторов. Так, при Фонде реконструкции и развития Узбекистана планируется создать проектный офис «Янги кон» с уставным капиталом 15 миллионов долларов. Этот проектный офис займется реализацией инвестиционных проектов по добыче лития, алюминия, магния, графита и других редких металлов [5]. Отметим, что в портфеле инвестиционных предложений Узбекистана есть разработка месторождения лития «Шавазсай» в Ташкентской области. Его запасы превышают 123 тысячи тонн. Стоимость проекта оценивается 59,5 млн долларов [6].

В настоящее время состояние казахстанской отрасли производства литиевой продукции характеризуется отсутствием национальной добычи литиевого сырья. Устойчиво растущий спрос на литий со стороны производителей аккумуляторов, вызвавший беспрецедентный рост мировых цен на оксиды лития, при сохраняющейся в обозримом будущем геополитической неопределенности создает благоприятные предпосылки для активизации отечественной литиевой индустрии.

На госбалансе числятся семь месторождений области с учтенными запасами данного металла. Это Бакенное, Юбилейное, Ахметкино, Верхне-Баймурзинское, Медведка, хвостохранилище Маралушинское, которые расположены на территории Уланского района, а также участок Ахмировский в пригороде Усть-Каменогорска. При этом общие балансовые запасы оксида лития составляют 75 тыс. тонн, забалансовые – 11 тыс. тонн. Суммарные прогнозные ресурсы превышают 80 тыс. тонн.

Огнёвско-Бакенное пегматитовое поле длительное время изучалось геологами. В последние годы перед развалом СССР изучением его занимались геологи Усть-Каменогорской ГРЭ, Белогорского ГОКа и КазИМСа.

Первые геологические изучения начались в этом районе (дальнейшем названным Огневско-Бакенное пегматитовое поле) с 1947-1949 г.г.

Начало его планомерного геологического изучения положено в 1950 году и так открыли месторождение Бакенное и участок Юго-Восточный. С 1955 года после утверждения запасов, начались эксплуатационные работы на месторождении Бакенное.

Большинство литийсодержащих месторождений Восточного Казахстана расположено в труднодоступных для разработки районах, и подготовленных к эксплуатации объектов пока нет. В этой связи предметом специальных исследований становится техногенное сырье, которое все в большей мере рассматривается как реальный путь расширения сырьевой базы.

Огневская обогатительная фабрика функционировала с 50 годов прошлого столетия до 2007 года. Все хвосты фабрики складировались в естественном логу Маралуша. Для складирования хвостов был использован Маралушинский лог, естественная выемка, образованная природой. Маралушинское хвостохранилище лежалых хвостов обогащения и сливов обогатительной фабрики Огневского рудника, в настоящее время, представляет собой 2

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

узкие протяженные залежи, расположенные в одноименном логу. Для накопления использован Маралушинский лог, естественная выемка, образованная природой. Протяженность хвостохранилища – 1780 м, и состоит из трех частей каждая из которых имеет собственную дамбу, построенную согласно требованиям своего времени, дамбы имеют размеры (нижняя дамба – ширина 80 м, высота 35 м, средняя дамба – ширина 200 м, высота – 75 м, верхняя дамба – ширина 250 м, высота – 55 м) [2].

Государственным кадастром техногенных минеральных образований Республики Казахстан на Маралушинском хвостохранилище чис-лится по состоянию на 01.01.2020 года более 10 тыс. тонн Li_2O. Исходя из размеров хвостохранилища и имеющихся сведений о материале хвостов оценочные параметры залежи, следующие:

- запасы песков около 8 млн. тонн.

При годовой производительности фабрики в 300 тыс. тонн материала в концентрате эти запасы могут обеспечить работу ее в течение 26 лет.

Для переработки техногенной залежи потребуются минимальные затраты так как она находится в непосредственной близости от инфраструктуры обогатительной фабрики и на всем протяжении залежи имеются подъездные пути.

Серьезной проблемой освоения литиевых месторождений является учет запасов литиевых месторождений по устаревшим кондициям, основанных на недостаточно эффективных технологиях добычи, обогащения и переработки литиевого сырья, рассчитанных в старых масштабах цен, зачастую с пониженным порогом рентабельности.

Разработка научных и технологических основ по производству продукции с высокой степенью готовности для конечного потребителя по схеме:

Сподуменовые руды → Литиевый концентрат → Карбонат лития → Катодные материалы → Аккумуляторы - будет способствовать развитию отечественного высокотехнологичного литиевого кластера и созданию в Казахстане новой литиевой отрасли, позволит стать важным игроком на мировом рынке систем хранения, источников энергии и возобновляемой энергетики, электроники.

Заключение. В условиях высоких цен на литиевое сырье в настоящее время становятся привлекательными проекты разработки месторождений сподуменовых пегматитов и литийсодержащих хвостов обогатительных фабрик, в первую очередь – Бакенного рудного поля в Восточно-Казахстанской области и лежалых хвостов обогатительных фабрик. Необходимо также сделать переоценку других известных казахстанских месторождений сподуменовых пегматитов близ развитых промышленных инфраструктур с учетом современных экономических условий и новых технологий переработки литиевого сырья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.В. Зимина, А.М. Потапова, И.Н.Смирнова ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТИЯ. УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ МОСКВА 2014 ст.60

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691

2. Ковтун О.Н. Колмакова Л.П. Колмаков А.А. Дружинина А.А. Металлургия редких металлов Конспект лекций ст.225
3. Рахимбаев Б.С. Отчет с подсчетом запасов техногенных минеральных образований Маралушинского хвостохранилища в Восточно-Казахстанской области. Нур-Султан, 2020 г., 201 стр.
4. https://habr.com/ru/companies/selectel/articles/531298/
5. https://www.cnbc.com/2023/03/06/iran-says-its-discovered-worlds-second-largest-lithium-deposit.html
6. https://president.uz/ru/lists/view/5208
7. https://www.gazeta.uz/ru/2023/04/26/lithium/

doi: https://doi.org/10.5281/zenodo.10423691